

REFLECTION PREVENTIVE FILM MATERIAL COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN BY USING SAME

Patent number: JP10221855
Publication date: 1998-08-21
Inventor: MIZUTANI KAZUYOSHI; MOMOTA ATSUSHI
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: C09D5/00; C09D129/04; G03F7/004; G03F7/11; H01L21/027;
C09D5/00; C09D129/00; G03F7/004; G03F7/11; H01L21/02;
(IPC1-7): G03F7/11; C09D5/00; C09D129/04; G03F7/004;
H01L21/027
- european:
Application number: JP19970023884 19970206
Priority number(s): JP19970023884 19970206

[Report a data error here](#)**Abstract of JP10221855**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the reflection preventive film material composition and the method for forming the method for forming the resist pattern high in reflection preventive effect and free from occurrence of inter-mixing with the photoresist layer and diffusion of any of its components into the photoresist layer during dry etching and higher in dry etching speed than the photoresist and capable of forming precisely depicting a fine image on a prescribed substrate. **SOLUTION:** This reflection preventive film material composition contains a polymer compound comprising vinylalcohol units as repeating structural units, in the main chain, each one of the alcohol parts linking to chromophores each having a molar absorption coefficient of $\geq 10,000$ in one of 365, 248, and 193nm wavelength lights.

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

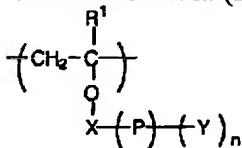
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The antireflection film ingredient constituent characterized by containing the high molecular compound which has the structure which the KUROMO forehand whose molar extinction coefficient to the wavelength light of the 365nm, 248nm, or the 193nm is 10,000 or more connected with this a part of alcoholic section [at least] of the high molecular compound which repeats vinyl alcohol and is included as a structural unit in a principal chain.

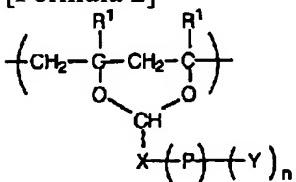
[Claim 2] The repeat structural unit which has the structure which said KUROMO forehand connected is the following general formula (I). Or antireflection film ingredient constituent according to claim 1 characterized by being the structure shown by either of the (II(s)).

General formula (I) [Formula 1]



General formula (II)

[Formula 2]



(R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) X expresses a divalent connection radical. P expresses the ring radical of 6-14 carbon numbers of ** (n+1), or the hetero ring radical of 5 - 14 member. Y expresses the organic radical of 1-20 carbon numbers, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a nitro group, a cyano group, or hydroxyl. n expresses the integer of 0-3, and when n is 2 or 3, even if Y is the same, it may differ.

[Claim 3] The resist pattern formation approach characterized by using an antireflection-film ingredient constituent according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the resist pattern forming method for having used this antireflection-film ingredient constituent for the antireflection-film ingredient constituent effective in reduction of the adverse effect by the echo from a substrate substrate, and the list in the lithography process which uses various radiations.

[0002]

[Description of the Prior Art] A photoresist is applied to the thickness of 0.5-2 micrometers by the spin applying method or the roller-coating cloth method on substrates, such as a semi-conductor wafer, glass, a ceramic, or a metal. Then, it heats and dries and a circuit pattern etc. can be burned with radiations, such as ultraviolet rays, through an exposure mask, after giving BEKU after exposure as occasion demands, negatives are developed, and an image is formed. By furthermore etching this image as a mask, the shape of a pattern is processible on a substrate. There are manufacture of the circuit boards, such as semi-conductor production processes, such as IC, liquid crystal, and a thermal head, other photofabrication processes, etc. in a typical applicable field.

[0003] In micro processing of the semi-conductor using a photoresist, prevention of the light reflex from a substrate side is becoming an important problem with detailed-izing of a dimension. Although the photoresist containing an extinction agent had been conventionally used for this object, there was a trouble of spoiling resolution. Then, the method of preparing an antireflection film (Bottom Anti-Reflective Coating, BARC) between a photoresist and a substrate has come to be examined widely. As antireflection film, inorganic membrane types, such as titanium, a titanium dioxide, titanium nitride, chromic oxide, carbon, and alpha-silicon, and the organic membrane type which consists of an extinction agent and a polymer ingredient are known. To the former needing a facility of a vacuum evaporator, a CVD system, a sputtering system, etc. for film formation, the latter is made advantageous at the point which does not need a special facility, and much examination is performed. For example, the condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, The thing, the maleic-anhydride copolymer given in U.S. Pat. No.

5294680, and the reactant of a diamine mold extinction agent which consist of alkaline soluble resin and an extinction agent, The thing containing a resin binder given in JP,6-118631,A, and a methylol melamine system heat cross linking agent, The acrylic resin mold antireflection film which has a carboxylic-acid radical, an epoxy group, and an extinction radical given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of a methylol melamine given in JP,8-87115,A and a benzophenone system extinction agent, the thing which added the low-molecular extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A are mentioned.

[0004] As physical properties desired as a charge of organic system antireflection film lumber, it has a big absorbance to a radiation, There is no low-molecular diffusion object to the inside [ingredient / antireflection-film] of the photoresist layer of finishing at the time of insoluble (INTAMIKISHINGU with a photoresist layer should not happen) to a photoresist solvent, spreading, or stoving, Compared

with a photoresist, it may have a big dry etching rate, and they are indicated by for example, Proc.SPIE, Vol.2195, and 225-229 (1994).

[0005] However, a compound given [above-mentioned] in a patent specification does not fill these the demands of all, and the amelioration was desired. An antireflection film ingredient which can etch sufficiently quickly as compared with a photoresist about that INTAMIKISHINGU does not happen especially at the time of photoresist spreading and a dry etching rate, namely, etch selectivity tends to take was desired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is offering the antireflection-film ingredient constituent and the resist pattern formation approach the resist pattern which the light reflex prevention effectiveness's is high, and INTAMIKISHINGU (interface mixing) with a photoresist layer does not happen, but there is no diffusion object to the inside of a photoresist layer at the time of stoving, has a big dry etching rate compared with a photoresist, and was further excellent in resolving power and a thickness dependency being obtained.

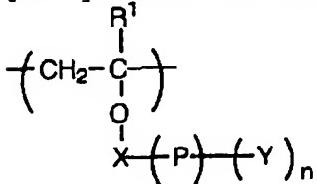
[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, the object of this invention is attained by the following configuration.

(1) The antireflection film ingredient constituent characterized by containing the polymeric materials which have the structure which the KUROMO forehand whose molar extinction coefficient to the wavelength light of the 365nm, 248nm, or the 193nm is 10,000 or more connected with this a part of alcoholic section [at least] of the high molecular compound which repeats vinyl alcohol and is included as a structural unit in a principal chain.

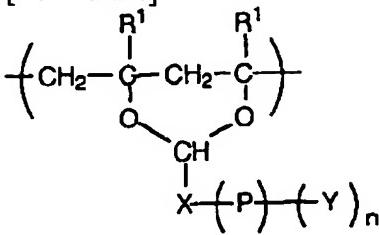
[0008] (2) The repeat structural unit which has the structure which said KUROMO forehand connected is the following general formula (I). Or antireflection film ingredient constituent given in the above (1) characterized by being the structure shown by either of the (II(s)).

[0009] General formula (I) [Formula 3]



[0010] General formula (II)

[Formula 4]



[0011] (R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula.) X expresses a divalent connection radical. P expresses the ring radical of 6-14 carbon numbers of ** (n+1), or the hetero ring radical of 5 - 14 member. Y expresses the organic radical of 1-20 carbon numbers, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a nitro group, a cyano group, or hydroxyl. n expresses the integer of 0-3, and when n is 2 or 3, even if Y is the same, it may differ.

(3) The resist pattern formation approach characterized by using the above (1) or an antireflection-film ingredient constituent given in (2).

[0012]

[Embodiment of the Invention] In this invention, a KUROMO forehand means the thing of an atomic

group which has the capacity which absorbs light. As this KUROMO forehand compound, the molar extinction coefficient in either of the wavelength light (365nm used as the light source of a photoresist, 248nm, or 193nm) has 40,000 or more values more preferably 20,000 or more 10,000 or more. Here, a molar extinction coefficient is a molar extinction coefficient of the KUROMO forehand compound before connecting with resin, can measure the absorbance of the solution which melted the KUROMO forehand compound before connecting with the resin, and can calculate it according to the principle of Beer.

[0013] It is desirable that it is the atomic group which makes pi electron conjugated system containing a ring or a hetero ring mother-nucleus structure as KUROMO forehand structure.

[0014] If it is the high molecular compound which repeats vinyl alcohol and is included as a structural unit in a principal chain as parent resin with which KUROMO forehand structure is connected, any will be sufficient and a polyvinyl alcohol polymer or a polyvinyl alcohol copolymer will be mentioned.

[0015] Although any are sufficient as it is as long as the radical which connects the principal chain and KUROMO forehand of parent resin is a divalent connection radical, its connection radical which includes ester, a sulfonate, the ether, alkylene, and phenylene structure, for example is fundamentally desirable on composition.

[0016] The repeat structural unit which has the structure which KURONO forehand structure connected is the above-mentioned general formula (I). Or it is desirable that it is the structure shown by (II). The inside of the above-mentioned formula, and R1 A hydrogen atom or a methyl group is expressed. X expresses a divalent connection radical. Specifically, single bond, a -O-radical, a -COO-radical, a -CO-radical, a -SO2-radical, a -CONH-radical, an alkylene group, an arylene radical, an aralkylene group, etc. are mentioned as X. Each of alkylene groups, arylene radicals, and aralkylene groups may have the substituent. X may chain-form an atomic group further by making into one or more and the above-mentioned connection radical the alkenylene group, -CO2-radical, or -CONH-radical which may have the substituent further, and may form the connection radical divalent by this.

[0017] As an alkylene group which may have the substituent, the straight chain alkylene chain of the carbon numbers 1-20 which may have the substituent, the branching alkylene chain of the carbon numbers 1-20 which may have the substituent, the alkylene chain of the carbon numbers 1-20 which may have annular alkylene structure in the middle, etc. are mentioned. the account of a top -- as further substituent, they are the alkyl group of carbon numbers 1-10, -OH, -OR4, -SR4, -NR five R6, and a halogen radical preferably. Moreover, these alkylene groups may have -CO2-, -CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO2 - on the way.

[0018] As an arylene radical which may have the substituent a substituent (desirable -- the alkyl group of carbon numbers 1-10, -OH, and -OR4 --) - The arylene radical (you may have -CO2-, -CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO2 - on the way) of the carbon numbers 6-14 which may have SR4, -NR five R6, and a halogen radical etc. is mentioned.

[0019] As an aralkylene group which may have the substituent a substituent (desirable -- the alkyl group of carbon numbers 1-10, -OH, and -OR4 --) - The aralkylene group (you may have -CO2-, -CONH-, -O-, -CO-, and one or more -SO2 - on the way) of the carbon numbers 7-15 which may have SR4, -NR five R6, and a halogen radical etc. is mentioned. Single bond or a carbonyl group, a sulfonyl group, and the alkylene group of X of carbon numbers 1-6 are still more desirable.

[0020] P expresses the ring radical of 6-14 (n+ univalent) carbon numbers, or the hetero ring radical of 5 - 14 member. The benzene ring, a naphthalene ring, an anthracene ring, and a phenanthrene ring are mentioned as the example of such a ring. The hetero ring of 5 which has oxygen, such as a thiophene ring, a furan ring, a pyrrole ring, an imidazoyl ring, an iso thiazoyl ring, a PIRAZOIRU ring, an iso OKISAZOIRU ring, the Indore ring, and an indazole ring, nitrogen, and a sulfur atom in endocyclic - 14 members is mentioned as the example of a hetero ring. Like a thiophene ring especially, the hetero ring which contains a sulfur atom as a hetero atom is [a property which raises a film refractive index] and is desirable. As P, a naphthalene ring, an anthracene ring, and a phenanthrene ring are desirable.

[0021] the substituent combined with the ring radical or hetero ring radical which showed Y by P -- it is -- the organic radical of carbon numbers 1-20, a fluorine atom, a chlorine atom, and SHUU -- base -- an

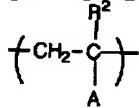
atom, an iodine atom, a nitro group, a cyano group, or hydroxyl is expressed. As an organic radical, they are an alkyl group, an alkoxy group (-OR₄), an alkenyl radical, a thio alkyl group (-SR₄), an acyl group, an acyloxy radical, an acyloxy carbonyl group, and -NR five R₆. A radical, a morpholino radical, etc. can be mentioned. As Y, hydroxyl, an alkoxy group, a thio alkyl group, -NR five R₆, and a morpholino radical are desirable also in it.

[0022] R₄ in an alkoxy group (-OR₄) and a thio alkyl group (-SR₄) A carbon number expresses the hydrocarbon group of 1-20. For example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, a cyclohexyl radical, n-octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, n-nonyl radical, n-decyl group, n-lauryl radical, and n-stearyl radical are desirable. Non-annular hydrocarbon-group [of the carbon numbers 1-6, such as a methyl group, an ethyl group n-propyl group, i-propyl group n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, and n-hexyl group,], 2-hydroxyethyl radical, allyl group, 2, 3-dichloro propyl group, 2, and 3-dibromopropyl radical is desirable also especially in it. These have the outstanding effectiveness of not reducing a dry etching rate. R₄ It is R₄ when more than one exist in a formula. It may not necessarily be altogether the same and two or more different things may be mixed.

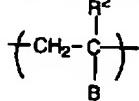
[0023] - NR five R₆ R₅ in a radical, and R₆ A hydrogen atom and the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20 are expressed respectively. For example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, and t-butyl are desirable. R₅ and R₆ You may differ, even if respectively the same. (Y) n Inner n expresses the integer of 0-3, and when n is 2 or 3, even if Y is the same, it may differ. 10-99-mol% of the content in the high molecular compound of the repeat structural unit (repeat structural unit which can be preferably shown by either the formula (I) or (II)) which has the structure which said KUROMO forehand concerning this invention connected is desirable on the basis of all repeat units, and 15-90-mol % is 20-80-mol % more desirable still more preferably.

[0024] Moreover, in this invention, the following cross-linking radical content repeat units may be contained in a macromolecule chain in the above-mentioned high molecular compound.

[0025] a general formula (III) -- [Formula 5]



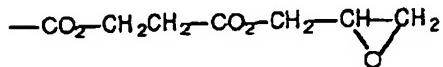
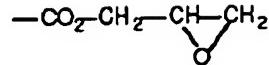
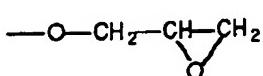
[0026] General formula (IV) [Formula 6]



[0027] The inside of the above-mentioned formula (III), and R₂ A hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom, a bromine atom, and a cyano group are expressed. A is at the end. - It is CH₂. An OH radical and -CH₂ OR₇ A radical or -CH₂ OCOCH₃ The organic functional group which has a radical is expressed. - CH₂ OR₇ R₇ in a radical A carbon number expresses the hydrocarbon group of 1 to 20. As an organic functional group expressed with A, it is -CONHCH₂ preferably. OH radical, - CONHCH₂ OCH₃ A radical and -CH₂ OCOCH₃ A radical and -C six H₄ (OH) CH₂ OH radical, - C six H₄ (OH) CH₂ OCH₃ A radical or -CONHC(CH₃)₂CH₂ COCH₃ The radical to which a radical and formalin were made to react can be mentioned. The inside of the above-mentioned formula (IV), and R₂ It is synonymous with the above and is the organic functional group which has an epoxy group at the end as B. When it introduces into an end, the example of a desirable epoxy group is shown below.

[0028]

[Formula 7]



[0029] As a content in the high molecular compound of the repeat unit shown by the above-mentioned general formula (III) or (IV), 2 - 50-mol % is desirable to all repeat units, and it is 5 - 30-mol % more preferably.

[0030] Although the high molecular compound concerning this invention includes having the structure which the KUROMO forehand connected as mentioned above (repeat structural unit preferably shown by the general formula (I) or the general formula (II)) etc., it may contain the following non-cross-linking monomers collectively.

[0031] The following are mentioned as such a non-cross-linking monomer. For example, it is the compound which has addition polymerization nature unsaturated bonds, such as acrylic ester, methacrylic ester, acrylamides, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, vinyl ester, styrene, and crotonic-acid ester.

[0032] Specifically For example, acrylic ester, for example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1-10) acrylate for example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, and acrylic-acid propyl -- Acrylic-acid t-butyl, acrylic-acid amyl, acrylic-acid cyclohexyl, Acrylic-acid ethylhexyl, acrylic-acid octyl, acrylic-acid-t-octyl, Chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate 2, 2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxy pentyl acrylate, trimethylol propane monoacrylate, Pentaerythritol monoacrylate, benzyl acrylate, methoxybenzyl acrylate, Aryl acrylate (for example, phenyl acrylate, hydroxyphenyl acrylate, etc.), such as furfuryl acrylate and tetrahydrofurfuryl acrylate;

[0033] methacrylic ester (for example, methyl methacrylate --), for example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1-10.) methacrylate Ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, t-butyl methacrylate, amyl methacrylate, hexyl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, KURORU benzyl methacrylate, Octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 5-hydroxy pentyl methacrylate, 2, and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate, Trimethylol propane mono-methacrylate, pentaerythritol mono-methacrylate, Aryl methacrylate (for example, phenyl methacrylate, hydroxyphenyl methacrylate, cresyl methacrylate, naphthyl methacrylate, etc.), such as furfuryl methacrylate and tetrahydrofurfuryl methacrylate;

[0034] Acrylamides, for example, acrylamide, N-alkyl acrylamide, (As an alkyl group, there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, t-butyl, a heptyl radical, an octyl radical, a cyclohexyl radical, benzyl, a hydroxyethyl radical, benzyl, etc.) N-aryl acrylamide (as an aryl group, there are a phenyl group, a tolyl group, a nitrophenyl group, a naphthyl group, a cyanophenyl radical, a hydroxyphenyl radical, a carboxyphenyl radical, etc.) N and N-dialkyl acrylamide (as an alkyl group, the carbon atomic numbers 1-10) for example, there are a methyl group, an ethyl group, butyl, an isobutyl radical, an ethylhexyl radical, a cyclohexyl radical, etc. N and N-aryl acrylamide (there is a phenyl group etc. as an aryl group.) N-methyl-N-phenyl acrylamide, N-hydroxyethyl-N-methylacrylamide, N-2-acetamidoethyl-N-acetyl acrylamide, etc.;

[0035] Methacrylamide, for example, methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (as an alkyl group, the carbon atomic numbers 1-10) for example, there are a methyl group, an ethyl group, t-butyl, an ethylhexyl radical, a hydroxyethyl radical, a cyclohexyl radical, etc. N-aryl methacrylamide (as an aryl group, there are a phenyl group, a hydroxyphenyl radical, a carboxyphenyl radical, etc.) N and N-dialkyl methacrylamide (there are an ethyl group, a propyl group, butyl, etc. as an alkyl group.) N and N-diaryl methacrylamide (there is a phenyl group etc. as an aryl group.), N-hydroxyethyl-N-methyl methacrylamide, N-methyl-N-phenyl methacrylamide, ;, such as N-ethyl-N-phenyl methacrylamide, --

an allyl compound (for example, an acetic-acid allyl compound --), for example, allyl ester Allyloxy ethanol, such as allyl caproate, a caprylic-acid allyl compound, a lauric-acid allyl compound, a palmitic-acid allyl compound, a stearin acid allyl compound, allyl benzoate, an acetoacetic-acid allyl compound, and a lactic-acid allyl compound etc.;

[0036] vinyl ether (for example, hexyl vinyl ether --), for example, alkyl vinyl ether Octyl vinyl ether, DESHIRU vinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, Methoxy ethyl vinyl ether, ethoxyethyl vinyl ether, KURORU ethyl vinyl ether, The 1-methyl -2, 2-dimethyl propyl vinyl ether, 2-ethyl butyl vinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, diethylene-glycol vinyl ether, Dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, Butylamino ethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc., Vinyl aryl ether (for example, vinyl phenyl ether, the vinyl tolyl ether, vinyl KURORU phenyl ether, vinyl -2, 4-dichloro phenyl ether, the vinyl naphthyl ether, the vinyl anthranil ether, etc.);

[0037] Vinyl ester, for example, vinyl butyrate, vinyl iso butyrate, Vinyl trimethyl acetate, vinyl diethyl acetate, vinyl BARETO, Vinyl caproate, vinyl KURORU acetate, vinyl dichloro acetate, Vinyl methoxy acetate, vinyl butoxy acetate, vinyl phenyl acetate, Vinyl acetoacetate, vinyl lactate, vinyl-beta-phenyl butyrate, vinyl cyclohexyl carboxylate, benzoic-acid vinyl, salicylic acid vinyl, Krol benzoic-acid vinyl, tetra-KURORU benzoic-acid vinyl, naphthoic-acid vinyl, etc.;

[0038] styrene, for example, styrene, and alkyl styrene (for example, methyl styrene --) Dimethyl styrene, trimethyl styrene, ethyl styrene, diethyl styrene, Isopropyl styrene, butyl styrene, hexyl styrene, cyclohexyl styrene, DESHIRU styrene, benzyl styrene, KURORU methyl styrene, trifluormethyl styrene, alkoxy styrene (for example, methoxy styrene --), such as ethoxy methyl styrene and acetoxy methyl styrene halogen styrene (for example, KURORU styrene --), such as 4-methoxy-3-methyl styrene and dimethoxy styrene Dichloro styrene, TORIKURORU styrene, tetra-KURORU styrene, pen TAKURORU styrene, bromine styrene and a jib -- ROM styrene, iodine styrene, and Fluor styrene -- Tori Fluor styrene, 2-bromine-4-trifluormethyl styrene, hydroxystyrene (for example, 4-hydroxystyrene --), such as 4-Fluor-3-trifluormethyl styrene 3-hydroxystyrene, 2-hydroxystyrene, 4-hydroxy-3-methyl styrene, 4-hydroxy - Carboxy styrene, such as 3, 5-dimethyl styrene, 4-hydroxy-3-methoxy styrene, and 4-hydroxy-3-(2-hydroxybenzyl) styrene;

[0039] Crotonic-acid ester (for example, dimethyl itaconate, itaconic-acid diethyl, dibutyl itaconate, etc.), for example, crotonic-acid alkyl (for example, crotonic-acid butyl, crotonic-acid hexyl, glycerol mono-crotonate, etc.); itaconic-acid dialkyls.; the dialkyl ester (for example, dimethyl MARERETO, dibutylfumarate, etc.) or monoalkyl ester of a maleic acid or boletic acid;

[0040] There are an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc. In addition, a general formula (I) or (II) What is necessary is just the repeat unit shown and a copolymerizable addition polymerization nature unsaturated compound.

[0041] Furthermore, N-vinylcarbazole can also be used as a non-cross-linking monomer. N-vinylcarbazole has a high molar extinction coefficient to 248nm wavelength light. If this is copolymerized in a part of repeat unit in the principal chain of a high molecular compound, the reflection effect of 248nm wavelength light may increase.

[0042] As a content in the high molecular compound of other above-mentioned monomers, 50-98-mol % is desirable to all repeat units, and it is 70-95-mol % more preferably.

[0043] In this invention, although it has the structure which the KUROMO forehand connected with a part of the hydroxyl [at least] of the repeat structural unit of the vinyl alcohol in a high molecular compound, it is that not all the hydroxyls in a high molecular compound have preferably the structure which the KUROMO forehand connected. That is, it is desirable to repeat vinyl alcohol and to contain as a structural unit in the high molecular compound in this invention. As a content of the vinyl alcohol in the high molecular compound, 3-30-mol % is desirable to all repeat units, and it is 5-10-mol % more preferably (as a repeat unit).

[0044] although the molecular weight of the above-mentioned high molecular compound changes with the spreading solvent to be used, the solution viscosity demanded, the film configuration demanded -- as a weighted mean -- 1000-1 million -- it is desirable, 2000-300000 are desirable still more desirable, and

it is 3000-200000. Since the KUROMO forehand has connected the above-mentioned high molecular compound concerning this invention with the side chain of a high molecular compound, even if it carries out stoving, the colored matter does not diffuse it in a photoresist layer, and it does not distort a resist pattern image. Since the KUROMO forehand has sufficient absorbancy index, the antireflection film containing it has the high reflected light prevention effectiveness, and the unexpected scattered reflection in a photoresist layer is prevented. When the high molecular compound which has the structure of the vinyl alcohol unit origin as at least one of the repeat unit of the is used for a mother-nucleus giant molecule, it has the advantage that a dry etching rate is very quick. If copolymerization of the non-cross-linking monomer is furthermore suitably carried out into a principal chain, the reflection factor of a dry etching rate or photoresist exposure light can be tuned finely.

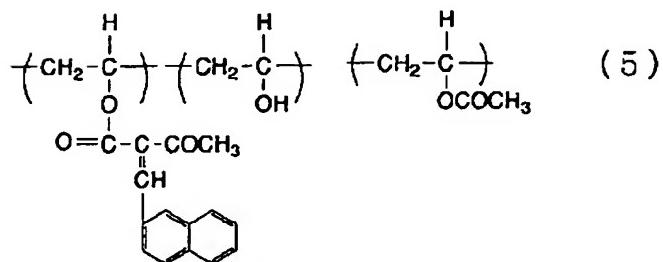
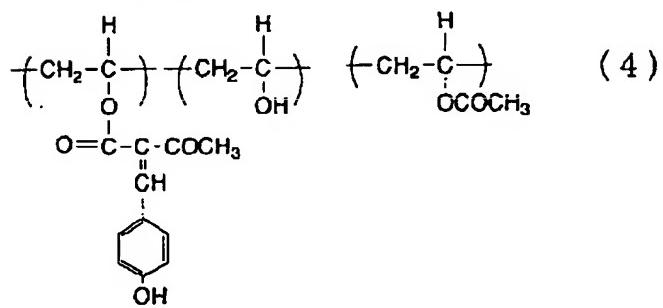
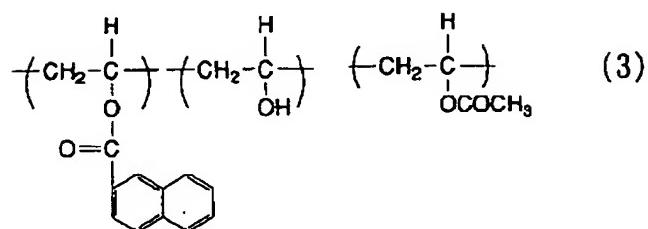
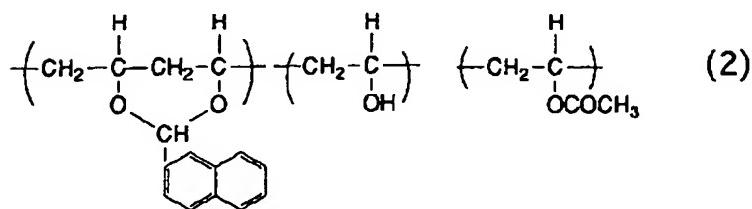
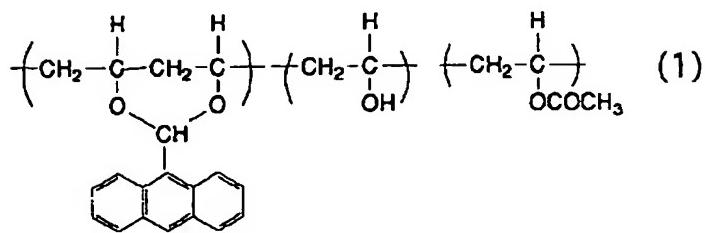
[0045] The above-mentioned high molecular compound is good to compound, for example by the following approaches. That is, the mother-nucleus giant molecule which becomes with polyvinyl alcohol or a polyvinyl alcohol copolymer is compounded, and the chemical bond of the desired KUROMO forehand is carried out to the hydroxy group in the vinyl alcohol unit which forms a principal chain. The joining-together method by urethane-izing with the isocyanate compound containing esterification with the low-grade ester compound which specifically contains the acid halide compound or KUROMO forehand containing a KUROMO forehand, the acetalization with the aldehyde compound containing a KUROMO forehand, or a KUROMO forehand is mentioned.

[0046] Polyvinyl alcohol or a polyvinyl alcohol copolymer can compound vinyl acetate etc. by carrying out a radical polymerization, anionic polymerization, cationic polymerization, etc. Various approaches, such as solution polymerization, a suspension polymerization, an emulsion polymerization, and a bulk polymerization, are possible for the gestalt. Whenever [saponification / of polyvinyl alcohol or a polyvinyl alcohol copolymer] is 70 - 95% still still more preferably 50 to 97% still more preferably 30 to 100% preferably.

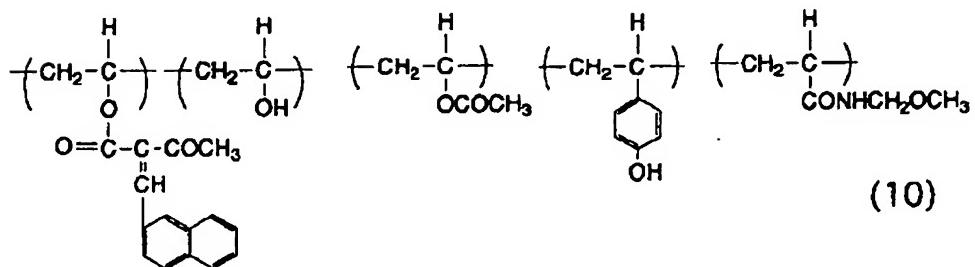
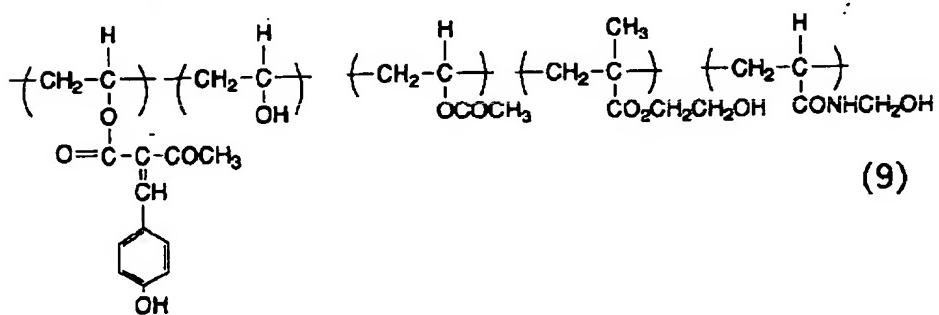
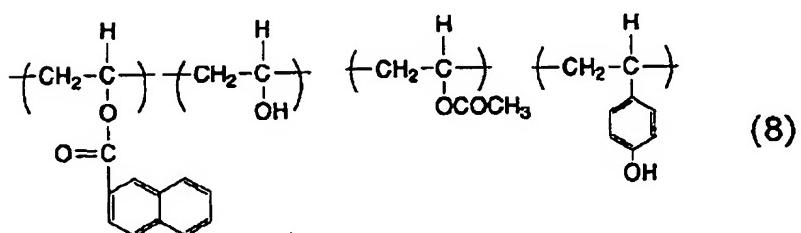
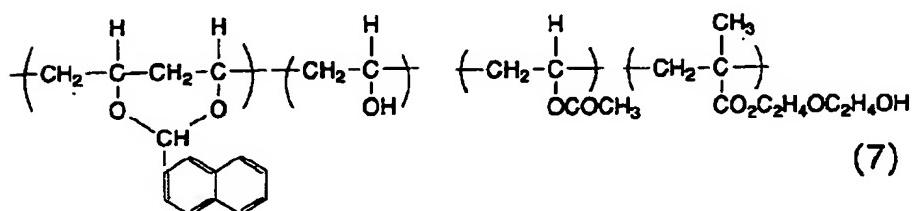
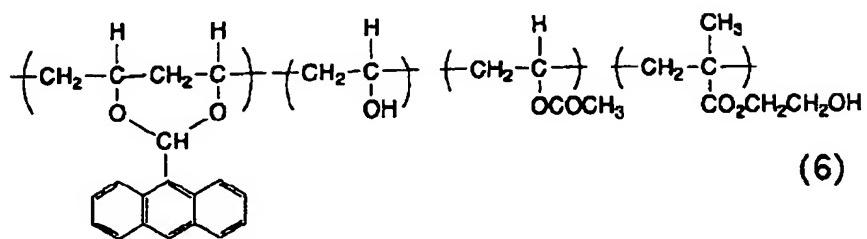
[0047] Although the example of the chain macromolecule compound of this invention is shown below, the content of this invention is not limited to these.

[0048]

[Formula 8]

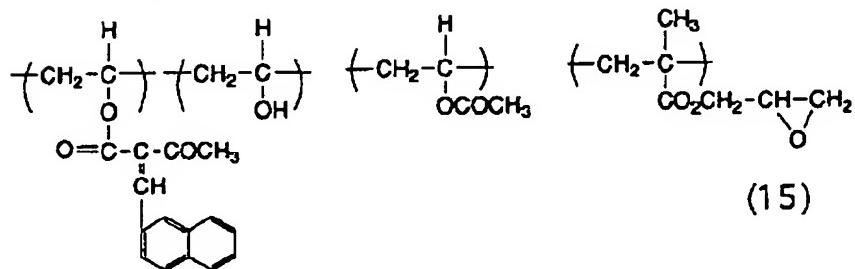
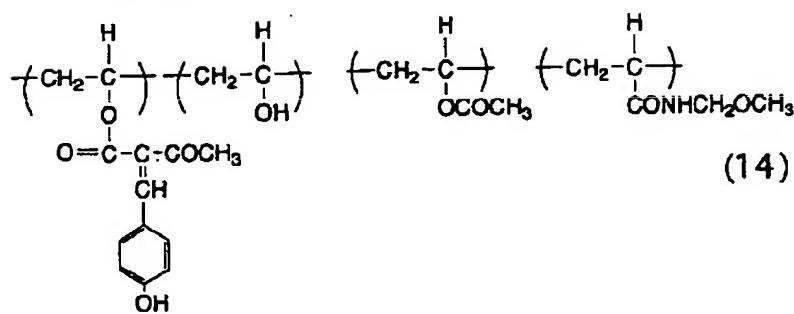
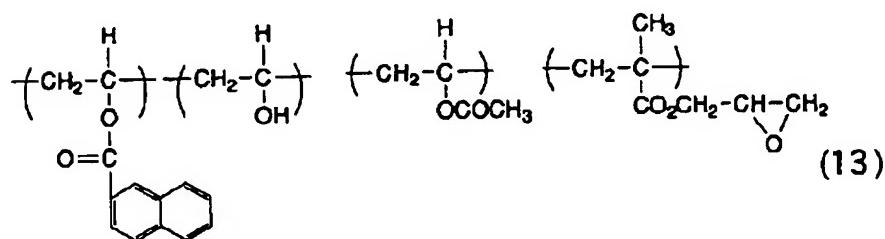
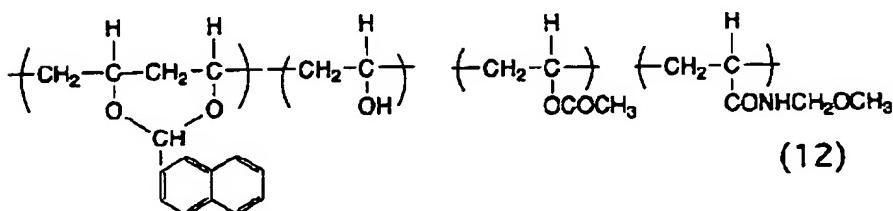
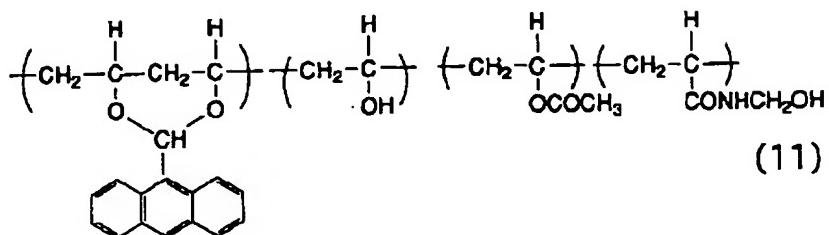


[0049]
[Formula 9]



[0050]

[Formula 10]



[0051] the above-mentioned high molecular compound -- the inside of the antireflection film ingredient constituent of this invention -- usually -- the inside of the solid content 100 weight section, and 50 - 98 weight section -- it is good to use it in the range of 70 - 95 weight section preferably.

[0052] Such a reaction prevention film ingredient constituent is good to add a heat cross linking agent, an extinction agent, an adhesion assistant, a surfactant, etc. further, and to usually dissolve and use for an organic solvent etc.

[0053] The antireflection-film ingredient constituent of this invention is good it to be desirable that it can harden after spreading, therefore to mix a heat cross linking agent in the semantics which prevents interface mixing (INTAMIKISHINGU) with the photoresist finished on the antireflection film. As a heat cross linking agent used with the above-mentioned high molecular compound, the following (A) or (B) can be mentioned.

(A) The phenolic compound, naphthol compound, or hydroxy anthracene compound [0054] permuted by at least one radical chosen from the melamine compound permuted by at least one substituent chosen from the methylol radical, the alkoxy methyl group, and the acyloxy methyl group, a guanamine compound, the glycoluryl compound, the urea (compound B) methylol radical, the alkoxy methyl group, or the acyloxy methyl group (A) In the case of a melamine compound, in the case of 2-6, a glycoluryl compound, a guanamine compound, and an urea compound, the number which the methylol radical contained in a component, the alkoxy methyl group, and the acyloxy methyl group have permuted is 2-4, but in the case of a melamine compound, in the case of 5-6, a glycoluryl compound, a guanamine compound, and an urea compound, it is 3-4 preferably.

[0055] Each of these methylol radical content compounds is obtained by making a melamine, glycoluryl, guanamine, or urea react with formalin under existence of basic catalysts, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, ammonia, and tetra-alkylammonium hydroxide.

[0056] Moreover, an alkoxy methyl group content compound is obtained by heating a methylol radical content compound in alcohol under existence of acid catalysts, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, and methansulfonic acid. An acyloxy methyl group content compound is obtained by carrying out mixed stirring of the methylol radical content compound with the bottom acyl chloride of basic catalyst existence.

[0057] Hereafter, the example of a compound of having these above-mentioned substituents is given. The compound in which 1-5 of the methylol radical of the compound which 1-5 of the methylol radical of for example, a hexa methylol melamine, a hexamethoxy methyl melamine, and a hexa methylol melamine methoxymethyl-ized or its mixture, a hexamethoxy ethyl melamine, a hexa acyloxy methyl melamine, and a hexa methylol melamine carried out acyloxy methylation as a melamine compound, or its mixture is mentioned. The compound in which 1-3 methylol radicals of the compound which 1-3 methylol radicals, for example, tetra-methylol guanamine, tetramethoxy methyl guanamine, and tetra-methylol guanamine, methoxymethyl-ized or its mixture, tetramethoxy ethyl guanamine, tetra-acyloxy methyl guanamine, and tetra-methylol guanamine carried out acyloxy methylation as a guanamine compound, or its mixture is mentioned.

[0058] As a glycoluryl compound, the compound which 1-3 of the methylol radical of tetra-methylol glycoluryl, tetramethoxy methyl glycoluryl, and tetra-methylol glycoluryl methoxymethyl-ized, for example or its mixture, the compound in which 1-3 of the methylol radical of tetra-methylol glycoluryl carried out acyloxy methylation, or its mixture is mentioned.

[0059] As an urea compound, the compound which 1-3 methylol radicals, tetra-methylol urea, tetramethoxy methyl urea, and tetra-methylol urea, methoxymethyl-ized, for example or its mixture, tetramethoxy ethyl urea, etc. are mentioned.

[0060] The content of the (A) component in the constituent for antireflection film ingredients of this invention is 5 - 30 % of the weight preferably two to 50% of the weight to total solids.

[0061] Next, in the constituent for antireflection-film ingredients of this invention, like the case of the (A) component, the phenolic compound, naphthol compound, or hydroxy anthracene compound permuted by at least one radical chosen from the methylol radical contained as a (B) component, the alkoxy methyl group, and the acyloxy methyl group raises the absorbance of an antireflection-film constituent further while controlling INTAMIKISHINGU with a finishing photoresist according to heat bridge formation.

[0062] (B) Even if there are few methylol radicals contained in a component, acyloxy methyl groups, or alkoxy methyl groups per molecule, it is required for two pieces, and its compound with which all of the 2nd place of a phenol nature OH radical and the 4th place were permuted from a viewpoint of heat cross-linking and preservation stability is desirable. Moreover, the 2nd place of an OH radical of a non-permuted thing is [the naphthol compound and hydroxy anthracene compound used as a frame] desirable. Even if the 3rd place of the phenolic compound used as a frame or the 5th place has not permuted, it may have the substituent. You may have the substituent, even if except has not permuted at least 2 of an OH radical in the naphthol compound used as a frame.

[0063] These methylol radical content compounds use for a raw material the phenol nature OH radical

content compound the 2nd place of a phenol nature OH radical or the 4th place of whose is a hydrogen atom, and are obtained by making this react with formalin under existence of basic catalysts, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, ammonia, and tetra-alkylammonium hydroxide. Moreover, an alkoxy methyl group content compound is obtained by heating the above-mentioned methylol radical content compound in alcohol under existence of acid catalysts, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, and methansulfonic acid. An acyloxy methyl group content compound is obtained by making the above-mentioned methylol radical content compound react with the bottom acyl chloride of basic catalyst existence.

[0064] As a frame compound, the 2nd place of a phenol nature OH radical or the 4th place is used for bisphenols, such as a non-permuted phenolic compound, a naphthalene, a hydroxy anthracene compound, for example, a phenol, o- m-, p-cresol, 2, 3-xylene, 2, 5-xylene, 3, 4-xylene, 3,5-xylene and bisphenol A] 4, and 4'-screw hydroxy biphenyl, TrisP-PA (Honshu Chemical Industry Co., Ltd. product), naphthalene, dihydroxy naphthalene, 2, and 7-dihydroxy anthracene etc.

[0065] As an example of a component, for example (B) A TORIMECHI roll phenol, the Tori (methoxymethyl) phenol, The compound which 1-2 methylol radicals of a TORIMECHI roll phenol methoxymethyl-ized, TORIMECHI roll-3-cresol, Tori (methoxymethyl)-3-cresol, The compound which 1-2 methylol radicals of TORIMECHI roll-3-cresol methoxymethyl-ized, Dimethylol cresol, such as 2 and 6-dimethylol-4-cresol, Tetra-methylol bisphenol - A, tetramethoxy methyl bisphenol - A, The compound which 1-3 methylol radicals of tetra-methylol bisphenol-A methoxymethyl-ized, The tetra-methylol -4, a 4'-screw hydroxy biphenyl, the tetramethoxy methyl -4, a 4'-screw hydroxy biphenyl, There are a compound, bis-hydroxymethyl naphthalene diol, etc. which 1-5 methylol radicals of the hexa methylol object of TrisP-PA, the hexamethoxy methyl object of TrisP-PA, and the hexa methylol object of TrisP-PA methoxymethyl-ized. As a hydroxy anthracene compound, 1, 6-dihydroxy methyl -2, 7-dihydroxy anthracene, etc. are mentioned, for example. As an acyloxy methyl group content compound, a part or the compound which all carried out acyloxy methylation is mentioned, for example in the methylol radical of the above-mentioned methylol radical content compound.

[0066] These desirable compounds are phenolic compounds by which a TORIMECHI roll phenol, bis-hydroxymethyl-p-cresol, tetra-methylol bisphenol A, the hexa methylol of TrisP-PA (Honshu Chemical Industry Co., Ltd. product), or those methylol radicals were permuted by both the alkoxy methyl group, and a methylol radical and an alkoxy methyl group. The content in the constituent of this invention of these (B) components is 5 - 30 % of the weight preferably two to 50% of the weight to solid content.

[0067] To the antireflection film ingredient constituent of this invention, it is possible to add the further extinction agent, an adhesion assistant, and a surfactant if needed. As an extinction agent added to the above-mentioned constituent, the extinction agent of marketing of a publication can be mentioned to "the technique and commercial scene" (CMC publication) of industrial use coloring matter, and a color handbook (edited by Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan). For example C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114 and 124, C.I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72 and 73, and C.I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199 and 210, C.I. Disperse Violet 43 and C.I. Disperse Blue 96 and C.I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135 and 163, and C.I. Solvent Orange 2 and 45, C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 and 49, C.I. Pigment Green 10, C.I. Pigment Brown The 2nd grade can be used suitably. An extinction agent is usually preferably blended at a rate below 30 weight sections below 50 weight sections to the antireflection film ingredient constituent 100 weight section.

[0068] An adhesion assistant raises the adhesion of a substrate, or a resist and an antireflection-film ingredient constituent, and is mainly added for the object for making it a resist not exfoliate especially in an etching process. As an example, trimethylchlorosilane, dimethyl vinyl chlorosilicane, Chlorosilicanes, such as methyl diphenyl chlorosilicane and chloro methyl dimethyl chlorosilicane Trimethylmethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, methyl dimethoxysilane, Alkoxysilane, such as a dimethyl vinyl ethoxy silane, diphenyldimethoxysilane, and phenyltriethoxysilane Hexamethyldisilazane, N, and N'-bis(trimethyl SHIRIN) urea, Silazanes, such as dimethyl trimethyl silylamine and a trimethylsilyl imidazole Vinyl trichlorosilane, gamma-chloropropyltrimetoxysilane,

Silanes, such as gamma-aminopropyl triethoxysilane and gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane Benzotriazol, benzimidazole, indazole, an imidazole, A 2-mercaptop benzimidazole 2-mercaptop bends thiazole, Ureas, such as heterocycle-like compounds, such as 2-mercaptop benzoxazole, urazole thiouracil, mercaptimidazole, and mercaptopyrimidine, and 1 and 1-dimethylurea, 1, and 3-dimethylurea, or a thiourea compound can be mentioned. These adhesion assistants are usually preferably blended at a rate of under 5 weight sections under 10 weight sections to the antireflection film ingredient constituent 100 weight section.

[0069] A surfactant can be blended with the antireflection film ingredient constituent of this invention in order to raise spreading nature, such as striae SHIYON, further. As a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearyl ether, the polyoxyethylene cetyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene oleyl ether Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as the polyoxyethylene octyl phenol ether and the polyoxyethylene nonyl phenol ether Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan tristearate, The Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan tristearate, EFUTOTSUPU EF301, EF303, and EF352 (Made in formation [New Akita]), The megger fucks F171 and F173 (Dainippon Ink make), Fluorad FC430 and FC431 (Sumitomo 3M make), Fluorochemical surfactants, such as the Asahi guard AG710, Sir chlorofluocarbon S-382, and SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), Organosiloxane polymer KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), an acrylic-acid system or methacrylic-acid system (***) polymerization poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoeisha Fats-and-oils Chemical industry), etc. can be mentioned. A fluorochemical surfactant and a silicon system surfactant are especially desirable among these surfactants. The loadings of these surfactants are usually below 1 weight section preferably below 2 weight sections per solid content 100 weight section in the constituent of this invention.

[0070] You may add independently and these surfactants can also be added in some combination. The above antireflection film ingredient constituents are usually used, dissolving in the following organic solvents. As a solvent which dissolves the antireflection film ingredient constituent of this invention Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol methyl ether acetate, Propylene glycol propyl ether acetate, toluene, a xylene, A methyl ethyl ketone, cyclopentanone, a cyclohexanone, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, ETOSHIKI ethyl acetate, Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy-3-methyl butanoic acid methyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, etc. can be used. These organic solvents are independent or are used in two or more sorts of combination. Furthermore, retarder thinner, such as N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, and benzyl ethyl ether, can be mixed and used. In these solvents, the propylene glycol methyl ether acetate from a viewpoint of safety, 3-ethoxy ethyl propionate, and ethyl lactate are desirable.

[0071] The above-mentioned antireflection film ingredient constituent of this invention is usually used as follows. That is, it dissolves in an organic solvent like propionic-acid ethoxyethyl by about 10% of the weight of concentration, this is applied by suitable approaches, such as a spinner and a coating machine, on substrates (example: transparency substrates, such as silicon / diacid-ized silicon leather **, a glass substrate, and an ITO substrate etc.) which are used for manufacture of a precision integrated circuit device, and an antireflection film is created. When copolymerization of the cross-linking repeat unit is carried out into a principal chain, or a heat cross linking agent is mixed and heat cross-linking is given to the antireflection film ingredient constituent, the applied substrate is heated and an antireflection film is stiffened. As thickness, 0.01-3.0 micrometers is desirable. Moreover, whenever

[stoving temperature / which is performed after spreading] is 80-250 degrees C, and, as for heating time, for 1 - 120 minutes is desirable. Thus, a photoresist layer is applied on the obtained antireflection film, and a predetermined mask is let pass and exposed. If it considers as the exposure light source here, as the light source with a wavelength of 365nm, an ArF excimer laser etc. is mentioned to i line of mercury, and this appearance as the light source with a KrF excimer laser and a wavelength of 193nm as the light source with a wavelength of 248nm. Subsequently, it heat-treats if needed (exposure afterbaking PEB:Post Exposure Bake), and negatives are developed using a developer. Subsequently, a rinse is carried out, it dries and a photoresist pattern is obtained on a substrate.

[0072] as the photoresist applied on the antireflection film in this invention -- a negative and a positive type, although all can be used The positive resist which consists of novolak resin and a 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonate, The chemistry magnification mold resist which consists of a binder which has the radical which a photo-oxide generating agent and an acid decompose [radical] and raises an alkali dissolution rate, Or the chemistry magnification mold resist which consists of a low molecular weight compound which an alkali fusibility binder, a photo-oxide generating agent, and an acid decompose [low molecular weight compound], and raises the alkali dissolution rate of a resist, Or there is a chemistry magnification mold resist which consists of a low molecular weight compound which the binder and acid which have the radical which a photo-oxide generating agent and an acid decompose [radical] and raises an alkali dissolution rate decompose [low molecular weight compound], and raises the alkali dissolution rate of a resist. For example, FHi[by the Fuji hunt microelectronics company]-620BC and ARCH-2 grade are mentioned.

[0073] When the antireflection-film ingredient constituent of this invention is used, as a developer of a positive type photoresist constituent A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as a meta-sodium silicate and aqueous ammonia, ethylamine, Secondary amines, such as primary amines, such as n propylamine, diethylamine, and a G n-PUCHIRU amine Tertiary amines, such as triethylamine and methyl diethylamine, dimethylethanolamine, The water solution of alkali, such as annular amines, such as quarternary ammonium salt, such as alcoholic amines, such as triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, and a choline, a pyrrole, and a piperidine, can be used. Furthermore, surfactants, such as alcohols, such as isopropyl alcohol, and the Nonion system, can also be used for the water solution of the above-mentioned alkali, carrying out suitable amount addition. the inside of these developers -- desirable -- quarternary ammonium salt -- they are tetramethylammonium hydroxide and a choline still more preferably.

[0074]

[Example] Although the example of this invention is shown and the content of this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited to these.

The high molecular compound shown by synthetic example 1 example (1) was compounded. After adding polyvinyl alcohol (whenever [saponification] 95%) 100g to dioxane 1000ml, 9-antha aldehyde (molar extinction coefficient epsilon= 9.6x10⁴ and extinction wavelength of 248nm) 150g and 5g of p-toluenesulfonic-acid monohydrates were added. After making it react at 100 degrees C for 40 hours, 3l. of distilled water was added and depositing resin was collected by ****. Methanol-water washed resin 3 times. Yield was 80%. The content of the anthracene connection repeat structural unit searched for from UV absorption spectrum (dioxane solution) was 20%. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, the weight average molecular weight by standard polystyrene conversion was 40000.

[0075] The high molecular compound shown by synthetic example 2 example (2) was compounded. After adding polyvinyl alcohol (whenever [saponification] 95%) 100g to dioxane 1000ml, 2-naphth aldehyde (epsilon 5.6x10⁴, 248nm) 150g and 5g of p-toluenesulfonic-acid monohydrates were added. After making it react at 100 degrees C for 40 hours, 3l. of distilled water was added and depositing resin was collected by ****. Methanol-water washed resin 3 times. Yield was 73%. The content of the naphthalene connection repeat structural unit searched for from UV absorption spectrum (dioxane solution) was 26%. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, the weight average molecular weight by standard polystyrene conversion was 40000.

[0076] The high molecular compound shown by synthetic example 3 example (3) was compounded. After adding polyvinyl alcohol (whenever [saponification] 95%) 100g to dioxane 1000ml, 190g (epsilon 5.9x10⁴, 248nm) of chlorination-2-naphthoic acids was added. Dimethylamino pyridine 123g was added there. After making it react at 50 degrees C for 8 hours, 3l. of distilled water was added and depositing resin was collected by ****. Methanol-water washed resin 3 times. Yield was 80%. The content of the naphthalene connection repeat structural unit searched for from UV absorption spectrum (dioxane solution) was 29%. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, the weight average molecular weight by standard polystyrene conversion was 40000.

[0077] After adding synthetic example 4 polyvinyl-alcohol (whenever [saponification] 95%) 100g to dioxane 1000ml, 1-naphth aldehyde (epsilon 1.2x10⁴, 248nm) 150g and 5g of p-toluenesulfonic-acid-monohydrates were added. After making it react at 100 degrees C for 40 hours, 3l. of distilled water was added and depositing resin was collected by ****. Methanol-water washed resin 3 times. Yield was 73%. The content of the naphthalene ring connection repeat structural unit searched for from UV absorption spectrum (dioxane solution) was 28%. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, the weight average molecular weight by standard polystyrene conversion was 40000.

[0078] Example of comparison composition 19-hydroxymethyl anthracene (epsilon 9.8x10⁴, 248nm) 208g and triethylamine 101g and hydroquinone 1g were dissolved in 1l. of DMF. As reaction mixture solution temperature did not exceed 30 degrees C there, it trickled chlorination acryloyl 90g into it over 2 hours. 2l. of distilled water was added and the depositing rough crystals were collected by ****. The rough crystal was recrystallized with ethanol-water. Yield was 75%. After dissolving acrylic monomer 7g and obtained methyl acrylate 12g in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was simultaneously ****(ed) in reaction mixture for 30 minutes. It is V-65 (Wako Pure Chem product) as a polymerization initiator. 50mg was added 3 times every 2 hours, and the acrylic resin in which the methyl anthracene ring carried out ether linkage was obtained. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, the weight average molecular weight by standard polystyrene conversion was 4000.

[0079] After adding example of comparison composition 2 polyvinyl-alcohol (whenever [saponification] 95%) 100g to dioxane 1000ml, benzaldehyde (epsilon 0.9x10⁴, 248nm) 150g and 5g of p-toluenesulfonic-acid-monohydrates were added. After making it react at 100 degrees C for 40 hours, 3l. of distilled water was added and depositing resin was collected by ****. Methanol-water washed resin 3 times. Yield was 73%. The content of the benzene ring connection repeat structural unit searched for from UV absorption spectrum (dioxane solution) was 28%. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, the weight average molecular weight by standard polystyrene conversion was 40000.

[0080] [an example and the example of a comparison] -- polymer 10g obtained in the synthetic examples 1-3 and the examples 1-2 of comparison composition -- it was alike, respectively, hexamethoxy methyl melamine 2g which is a cross linking agent was added, and the antireflection film ingredient constituent of this invention was prepared. Subsequently, after dissolving these in propionic-acid ethoxyethyl and considering as a solution 10% of the weight, it filtered using the microfilter made from Teflon of 0.10 micrometers of apertures, and the antireflection film solution was prepared. These were applied on the silicon wafer using the spinner. On the vacuum adhesion type hot plate, it heats for 3 minutes, 170 degrees C was stiffened, and the antireflection film was formed. The antireflection film was similarly formed from the compound of the example of comparison composition. The thickness of these antireflection films is 0.17 micrometers. Subsequently, it was immersed in the solvent, for example, gamma-butyrolactone, which uses this antireflection film for a resist, and propionic-acid ethoxyethyl, and checked that it was insoluble to that solvent.

[0081] As exposure afterbaking, after applying ARCH-2 (FUJIHANTO Electronics Technology product) as a positive type photoresist for KrF excimer lasers on the obtained antireflection film and exposing using a cutback projection aligner (NSR[by NIKON CORP.]-2005i9C) (0.85 micrometers of thickness), after processing for 60 seconds at 110 degrees C, in 2.38% of tetramethylammonium hydroxide water solution, negatives were developed for 1 minute and it dried for 30 seconds. Thus, the

resist pattern on the obtained silicon wafer was observed with the scanning electron microscope, and marginal resolution and a thickness dependency were investigated. Moreover, the film absorbance of 248nm and the dry etching rate were also evaluated.

[0082] here -- the absorbance of 248nm -- a quartz plate top -- an antireflection film ingredient constituent -- spreading and stoving -- carrying out -- the hardening film -- forming -- it -- Co., Ltd. -- it measured by Shimadzu nature light photometer UV-240. Marginal resolving power means the marginal resolving power in the light exposure reproducing a 0.50-micrometer mask pattern in 0.85 micrometers of resist thickness. The difference in thickness evaluates the effect affect sensibility, and evaluated the thickness dependency by the ratio of the sensibility in 0.85 micrometers of resist thickness, and the sensibility in 0.87 micrometers of thickness. It is so desirable that a dependency is so low that this value is close to 1.0. a dry etching rate -- the product made from Japanese Vacuum technology -- CSE-1110 -- CF4/O2 It measured under conditions.

[0083]

[A table 1]

表 1

化合物 (合成例No.)	248 nm の膜吸光度 (/ μ m)	限界解像力 (μ m)	膜厚依存性	ドライイチ速度 (Å/分)
合成例1	8. 5 9 3	0. 2 7	0. 9 7	7 4 5
合成例2	7. 0 6 8	0. 2 7	0. 9 7	6 3 3
合成例3	7. 0 6 8	0. 2 7	0. 9 7	6 0 8
合成例4	2. 8 4 9	0. 2 8	0. 9 6	6 1 3
比較合成例1	8. 2 8 7	0. 2 7	0. 9 7	4 9 4
比較合成例2	2. 0 3 1	0. 3 0	0. 9 5	6 9 2

[0084] The result of assessment was shown in a table 1. Thereby, the antireflection-film ingredient constituent of this invention has a high film absorbance, and is understood that the thickness dependency of the sensibility of the standing wave reason by the improvement in marginal resolution of a photoresist and the reflected light reduction from a substrate is decreasing. Moreover, it turns out that the direction of this invention is dramatically excellent in a dry etching rate compared with the example 1 of a comparison which has the giant-molecule structure of an acrylic resin mold.

[0085]

[Effect of the Invention] By the antireflection-film ingredient constituent of this invention, and the resist pattern formation approach using it, the reflected light prevention effectiveness is high, and INTAMIKISHINGU with a photoresist layer does not happen, but, moreover, there is no diffusion object to the inside of a photoresist layer at the time of stoving, and it has a big dry etching rate compared with a photoresist, and excels also in image resolution, and a detailed image can be drawn on a predetermined substrate at a precision.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-221855

(43)公開日 平成10年(1998)8月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
G 03 F 7/11	5 0 3	G 03 F 7/11	5 0 3
C 09 D 5/00		C 09 D 5/00	M
129/04		129/04	Z
G 03 F 7/004	5 0 6	G 03 F 7/004	5 0 6
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	5 7 4
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)			

(21)出願番号 特願平9-23884

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成9年(1997)2月6日

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 百田 淳

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 反射防止膜材料組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 反射光防止効果が高く、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にフォトレジスト中への拡散物がなく、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有し、所定の基板上に微細な画像を精密に描くことのできる反射防止膜材料組成物及びレジストパターン形成方法を得る。

【解決手段】 主鎖中にビニルアルコールを繰り返し構造単位として含む高分子化合物の該アルコール部の少なくとも一部に、365 nm、248 nmまたは193 nmのうちのいずれかの波長光に対してのモル吸光係数が10,000以上であるクロモフォアが連結した構造を有する高分子化合物を含有する反射防止膜材料組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法。

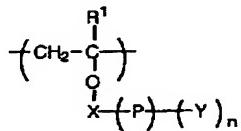
【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖中にビニルアルコールを繰り返し構造単位として含む高分子化合物の該アルコール部の少なくとも一部に、365 nm、248 nmまたは193 nmのうちのいずれかの波長光に対してのモル吸光係数が10,000以上であるクロモフォアが連結した構造を有する高分子化合物を含有することを特徴とする反射防止膜材料組成物。

【請求項2】 前記クロモフォアが連結した構造を有する繰り返し構造単位が、下記一般式(I)または(II)のいずれかで示される構造であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料組成物。

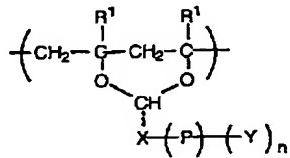
一般式(I)

【化1】



一般式(II)

【化2】



(式中、R¹は水素原子またはメチル基を表す。Xは2価の連結基を表す。Pは(n+1)価の炭素数6~14個の芳香環基または5~14員のヘテロ芳香環基を表す。Yは、炭素数1~20個の有機基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基またはヒドロキシル基を表す。nは0~3の整数を表し、nが2または3の場合、Yは同じであっても異っていてもよい。)

【請求項3】 請求項1又は2に記載の反射防止膜材料組成物を使用することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種放射線を用いるリソグラフィープロセスにおいて、下地基板からの反射による悪影響の低減に有効な反射防止膜材料組成物、並びに該反射防止膜材料組成物を利用したレジストパターン形成法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フォトレジストは、半導体ウエファー、ガラス、セラミックもしくは金属等の基板上にスピンドル法もしくはローラー塗布法で0.5~2 μmの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介し

て回路パターン等を紫外線等の放射線により焼き付け、必要により露光後ペークを施してから現像して画像が形成される。さらにこの画像をマスクとしてエッチングすることにより、基板上にパターン状の加工を施す事ができる。代表的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトファブリケーション工程等がある。

【0003】 フォトレジストを用いた半導体の微細加工において、寸法の微細化に伴い基板面からの光反射の防止が重要課題になってきている。従来この目的には吸光剤入りフォトレジストが用いられてきたが、解像力を損なうという問題点があった。そこでフォトレジストと基板の間に反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)を設ける方法が広く検討されるようになってきた。反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、α-シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに

10 対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ、数多くの検討が行われている。例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルdehyド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平30 8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

【0004】 有機系反射防止膜用材料として望まれる物性として、放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジスト溶剤に不溶であること(フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないこと)、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りのフォトレジスト層の中への低分子拡散物が無いこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッティング速度を有すること等があり、それらは例えばProc. SPIE, Vol. 2195, 225-29(1994)にも記載されている。

【0005】 しかしながら前出の特許明細書記載の化合物はこれらの要求全てを満たすものではなく、その改良が望まれていた。中でもフォトレジスト塗布時にインターミキシングが起こらない事、ドライエッティング速度に関しフォトレジストに比較して十分速くエッティングできる、即ちエッティング選択性がとりやすい反射防止膜材料が望まれていた。

50 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、光反射防止効果が高く、フォトレジスト層とのインターミキシング（界面混合）が起こらず、加熱乾燥時にフォトレジスト層中への拡散物がなく、フォトレジストに比べて大きなドライエッキング速度を有し、更に解像力及び膜厚依存性に優れたレジストパターンが得られる反射防止膜材料組成物及びレジストパターン形成方法を提供することである。

【0007】

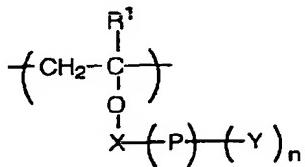
【課題を解決するための手段】即ち本発明の目的は、下記の構成によって達成される。

(1) 主鎖中にビニルアルコールを繰り返し構造単位として含む高分子化合物の該アルコール部の少なくとも一部に、365 nm、248 nmまたは193 nmのうちのいずれかの波長光に対してのモル吸光係数が10,000以上であるクロモフォアが連結した構造を有する高分子材料を含有することを特徴とする反射防止膜材料組成物。

【0008】(2) 前記クロモフォアが連結した構造を有する繰り返し構造単位が、下記一般式(I)または(II)のいずれかで示される構造であることを特徴とする上記(1)に記載の反射防止膜材料組成物。

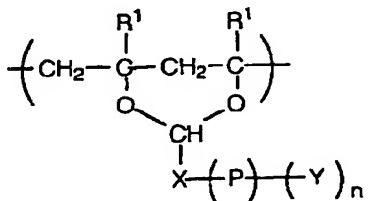
【0009】一般式(I)

【化3】



【0010】一般式(II)

【化4】



【0011】(式中、R¹は水素原子またはメチル基を表す。Xは2価の連結基を表す。Pは(n+1)価の炭素数6~14個の芳香環基または5~14員のヘテロ芳香環基を表す。Yは、炭素数1~20個の有機基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基またはヒドロキシル基を表す。nは0~3の整数を表し、nが2または3の場合、Yは同じであっても異っていてもよい。)

(3) 上記(1)又は(2)に記載の反射防止膜材料組成物を使用することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において、クロモフォアとは、光を吸収する能力を有する原子団のことをいう。このクロモフォア化合物としては、フォトレジストの光源として使用される365 nm、248 nm、又は193 nmの波長光のいずれかにおいてのモル吸光係数が10,000以上、好ましくは20,000以上、より好ましくは40,000以上の値を有するものである。ここで、モル吸光係数は、樹脂に連結する前のクロモフォア化合物のモル吸光係数であり、その樹脂に連結する前のクロモフォア化合物を溶かした溶液の吸光度を測定し、Beerの法則に従って計算することができる。

【0013】クロモフォア構造としては、芳香環またはヘテロ芳香環を含有するπ電子共役系を母核構造としている原子団であることが好ましい。

【0014】クロモフォア構造が連結される母体樹脂としては、主鎖中にビニルアルコールを繰り返し構造単位として含む高分子化合物であればいずれでもよく、ポリビニルアルコール重合体あるいはポリビニルアルコール共重合体等が挙げられる。

【0015】母体樹脂の主鎖とクロモフォアとを連結する基は、基本的には2価の連結基であればいずれでもよいが、例えばエステル、スルホン酸エステル、エーテル、アルキレン、フェニレン構造を含む連結基が合成上好ましい。

【0016】クロノフォア構造が連結した構造を有する繰り返し構造単位が、上記一般式(I)または(II)で示される構造であることが好ましい。上記式中、R¹は水素原子またはメチル基を表す。Xは2価の連結基を表す。Xとして具体的には、単結合、-O-基、-COO-基、-CO-基、-SO₂-基、-CONH-基、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基などが挙げられる。アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基はいずれも置換基を有していてもよい。Xは、さらに置換基を有していてもよいアルケニレン基、-CO₂-基または-CONH-基を一つ以上と、上記連結基とさらに連鎖して原子団を形成し、これで2価の連結基を形成していてもよい。

【0017】置換基を有していてもよいアルキレン基としては、置換基を有していてもよい炭素数1~20の直鎖アルキレン鎖、置換基を有していてもよい炭素数1~20の分岐アルキレン鎖、途中に環状アルキレン構造を有していてもよい炭素数1~20のアルキレン鎖等が挙げられる。上記更なる置換基としては、好ましくは炭素数1~10のアルキル基、-OH、-OR'、-SR'、-NR⁵R⁶、ハロゲン基である。またこれらのアルキレン基は、途中に-CO₂-、-CONH-、-O-、-CO-、-SO₂-を一つ以上有していてもよい。

【0018】置換基を有していてもよいアリーレン基としては、置換基(好ましくは炭素数1~10のアルキル

基、 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-SR'$ 、 $-NR^5R^6$ 、ハロゲン基)を有していてもよい炭素数6~14のアリーレン基(途中に $-CO_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-C_0-$ 、 $-SO_2-$ を一つ以上有していてもよい)等が挙げられる。

【0019】置換基を有していてもよいアラルキレン基としては、置換基(好ましくは炭素数1~10のアルキル基、 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-SR'$ 、 $-NR^5R^6$ 、ハロゲン基)を有していてもよい炭素数7~15のアラルキレン基(途中に $-CO_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-C_0-$ 、 $-SO_2-$ を一つ以上有していてもよい)等が挙げられる。Xは、単結合、またはカルボニル基、スルホニル基、炭素数1~6のアルキレン基が更に好ましい。

【0020】Pは、(n+1価)の炭素数6~14個の芳香環基または5~14員のヘテロ芳香環基を表す。そのような芳香環の例にはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナ NSレン環が挙げられる。ヘテロ芳香環の例にはチオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾイル環、イソチアゾイル環、ピラゾイル環、イソオキサゾイル環、インドール環、インダゾール環等、酸素、窒素、イオウ原子を環内に有する5~14員のヘテロ芳香環が挙げられる。なかでもチオフェン環等のように、イオウ原子をヘテロ原子として含むヘテロ芳香環は膜屈折率を高める性質があつて好ましい。Pとしてはナフタレン環、アントラセン環、フェナ NSレン環が好ましい。

【0021】Yは、Pで示した芳香環基またはヘテロ芳香環基に結合している置換基で、炭素数1~20の有機基、フッ素原子、塩素原子、シウ素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基またはヒドロキシル基を表す。有機基としては、アルキル基、アルコキシ基($-OR'$)、アルケニル基、チオアルキル基($-SR'$)、アシル基、アシロキシ基、アシロキシカルボニル基、 $-NR^5R^6$ 基、モルホリノ基などを挙げることができる。Yとしてはその中でもヒドロキシル基、アルコキシ基、チオアルキル基、 $-NR^5R^6$ 、モルホリノ基が好ましい。

【0022】アルコキシ基($-OR'$)及びチオアルキル基($-SR'$)中のR'は炭素数が1~20の炭化水素基を表す。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ラウリル基、n-ステアリル基が好ましい。その中でも特に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1~6の非環状の炭化水素基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、2、3-ジ

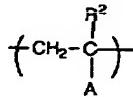
クロロプロピル基、2、3-ジブロモプロピル基が好ましい。これらはドライエッティング速度を低下させない優れた効果がある。R'が式中に複数存在する場合には、R'は必ずしもすべて同じでなくてもよく、異なるものが複数まざっていてもよい。

【0023】 $-NR^5R^6$ 基中のR⁵、R⁶は各々水素原子、炭素数1~20の炭化水素基を表す。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基が好ましい。R⁵、R⁶は各々おなじであっても異なっていてもよい。(Y)。中のnは0~3の整数を表し、nが2または3の場合、Yは同じであっても異なっていてもよい。本発明に係わる前記クロモフォアが連結した構造を有する繰り返し構造単位(好ましくは式(I)または(II))のいずれかで示すことのできる繰り返し構造単位の高分子化合物中の含有量は、全繰り返し単位を基準として、10~99モル%が好ましく、15~90モル%がより好ましく、更に好ましくは20~80モル%である。

【0024】また、本発明において上記高分子化合物には、以下のような架橋性基含有繰り返し単位を高分子鎖中に含有してもよい。

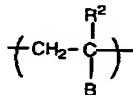
【0025】一般式(III)

【化5】



【0026】一般式(IV)

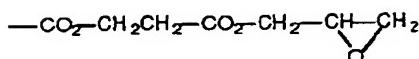
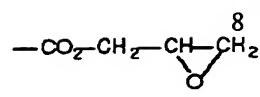
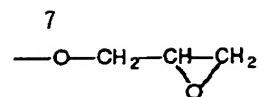
【化6】



【0027】上記式(III)中、R²は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、シアノ基を表す。Aは、末端に $-CH_2OH$ 基、 $-CH_2OR'$ 基あるいは $-CH_2OCOCH_3$ 基を有する有機官能基を表す。 $-CH_2OR'$ 基中のR'は炭素数が1から20の炭化水素基を表す。Aで表した有機官能基としては、好ましくは $-CONHCH_2OH$ 基、 $-CONHCH_2OCH_3$ 基、 $-CH_2OCOCH_3$ 基、 $-CH_2(OH)CH_2OH$ 基、 $-CH_2(OH)CH_2OCH_3$ 基、または $-CONHC(CH_3)_2CH_2COCH_3$ 基とホルマリンとを反応させた基を挙げることができる。上記式(IV)中、R²は上記と同義であり、Bとしては末端にエポキシ基を有する有機官能基である。末端に導入すると好ましいエポキシ基の例を以下に示す。

【0028】

【化7】



【0029】上記一般式 (III) 又は (IV) で示される繰り返し単位の高分子化合物中の含有量としては、全繰り返し単位に対して 2~50 モル%が好ましく、より好ましくは 5~30 モル%である。

【0030】本発明に係る高分子化合物は、上記のように、クロモフォアが連結した構造を有する（好ましくは一般式 (I) 又は一般式 (II) で示される繰り返し構造単位）等を含むが、その他にも以下のような非架橋性モノマーを併せて含んでいてもよい。

【0031】このような非架橋性モノマーとしては以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などの付加重合性不飽和結合を有する化合物である。

【0032】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は 1~10 のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 t-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルシリルアクリレートなど）、アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど）；

【0033】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は 1~10 のものが好ましい）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタ

10 クリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルシリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えばフェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

【0034】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては炭素原子数 1~10 のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数 1~10 のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0035】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数 1~10 のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としてはフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としてはフェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カブリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

40 40
45
50

【0036】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシリビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシリビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；

【0037】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシリカルボキシート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0038】スチレン類、例えばスチレン、アルキルスチレン（例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシリスチレン、シクロヘキシリスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えばクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、テトラクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、プロムスチレン、ジプロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、ヒドロキシスチレン（例えば4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-,5-ジメチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)スチレンなど）、カルボキシスチレン；

【0039】クロトン酸エステル類、例えばクロトン酸

アルキル（例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシリ、グリセリンモノクロトネットなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはスマール酸のジアルキルエステル類（例えばジメチルマレート、ジブチルマレートなど）又はモノアルキルエステル類；

【0040】アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般式(I)または(II)で示される繰り返し単位と共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0041】さらにN-ビニルカルバゾールも非架橋性モノマーとして用いることができる。N-ビニルカルバゾールは248nmの波長光に対して高いモル吸光係数を有する。高分子化合物の主鎖中の繰り返し単位の一部にこれを共重合すると248nmの波長光の反射効果が高まってよい。

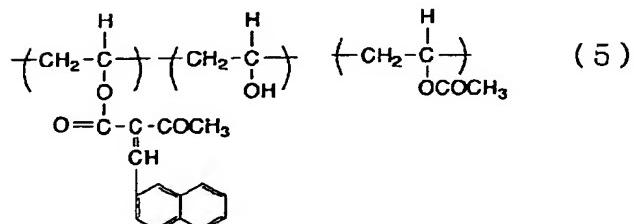
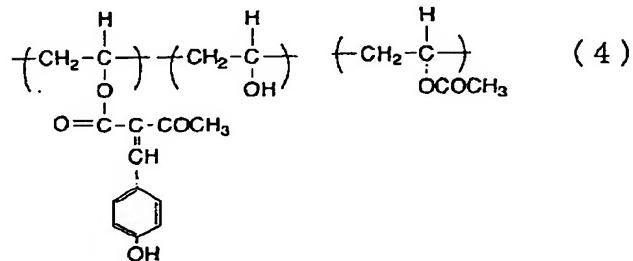
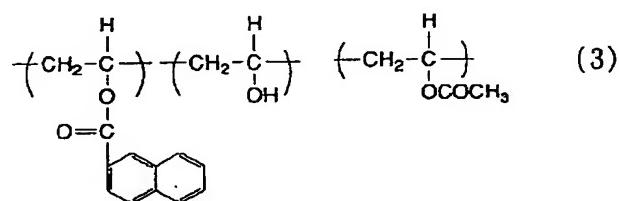
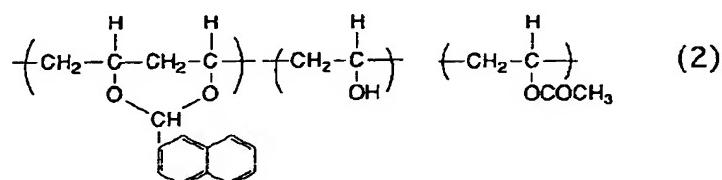
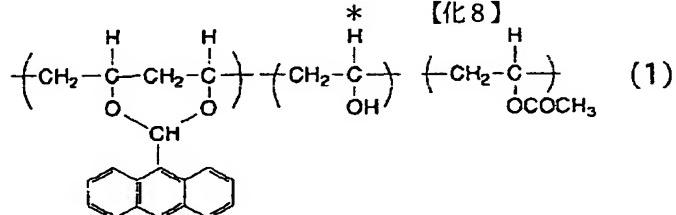
【0042】上記の他のモノマーの高分子化合物中の含有量としては、全繰り返し単位に対して50~98モル%が好ましく、より好ましくは70~95モル%である。

【0043】本発明においては、高分子化合物中のビニルアルコールの繰り返し構造単位のそのヒドロキシル基の少なくとも一部に、クロモフォアが連結した構造を有するが、好ましくは高分子化合物中のヒドロキシル基の全てがクロモフォアが連結した構造を有さないことである。即ち、本発明における高分子化合物中にビニルアルコールを繰り返し構造単位として含むことが好ましい。その高分子化合物中のビニルアルコール（繰り返し単位として）の含有量としては、全繰り返し単位に対して3~30モル%が好ましく、より好ましくは5~10モル%である。

【0044】上記の高分子化合物の分子量は、使用する塗布溶剤、要求される溶液粘度、要求される膜形状等により変るが、重量平均として1000~1000000、好ましくは2000~300000が好ましく、さらに好ましくは3000~200000である。本発明に係る上記高分子化合物は、クロモフォアが高分子化合物の側鎖に連結しているため、加熱乾燥してもフォトレジスト層中に有色物質が拡散することがなく、レジストパターン画像を歪めることがない。そのクロモフォアは十分な吸光係数を有しているため、それを含む反射防止膜は反射光防止効果が高く、フォトレジスト層での不測の乱反射を防ぐ。母核高分子にはビニルアルコール単位由来の構造をその繰り返し単位の少なくとも一つとして有する高分子化合物を使用すると、ドライエッチング速度が非常に速いという利点を有する。さらに非架橋性モノマーを主鎖中に適宜共重合させるとドライエッチング

速度あるいはフォトレジスト照射光の反射率を微調整できる。

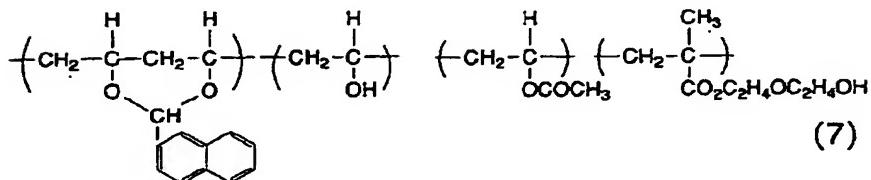
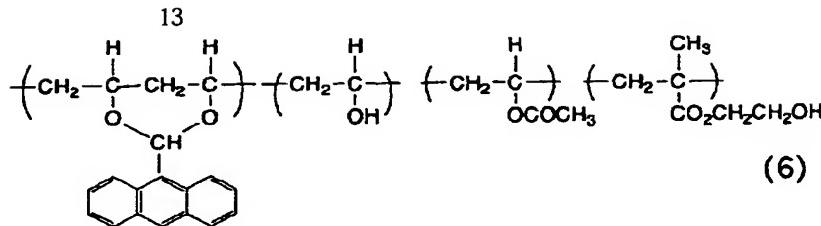
【0045】上記の高分子化合物は例えば次のような方法によって合成するとよい。すなわち、ポリビニルアルコールあるいはポリビニルアルコール共重合体でなる母核高分子を合成し、主鎖を形成するビニルアルコール単位中のヒドロキシ基に、所望のクロモフォアを化学結合させる。具体的には、クロモフォアを含有する酸ハライド化合物あるいはクロモフォアを含有する低級エステル化合物によるエステル化、クロモフォアを含有するアルデヒド化合物によるアセタール化もしくはクロモフォアを含有するイソシアネート化合物によるウレタン化による結合法が挙げられる。



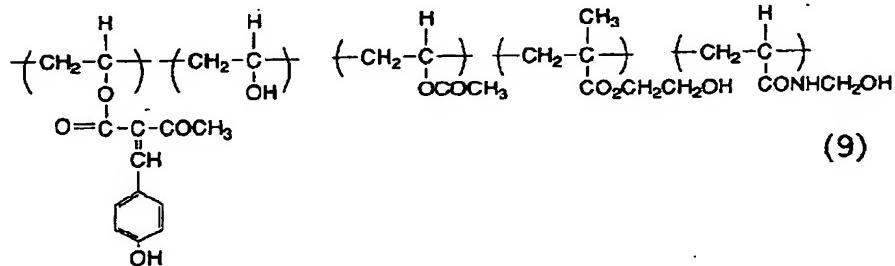
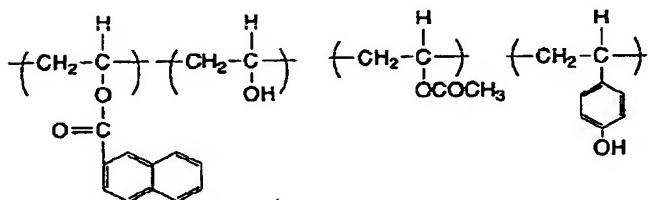
[0049]

【化.9】

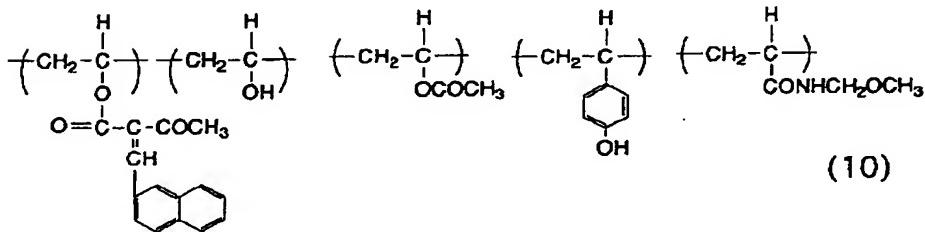
(8)



(8)



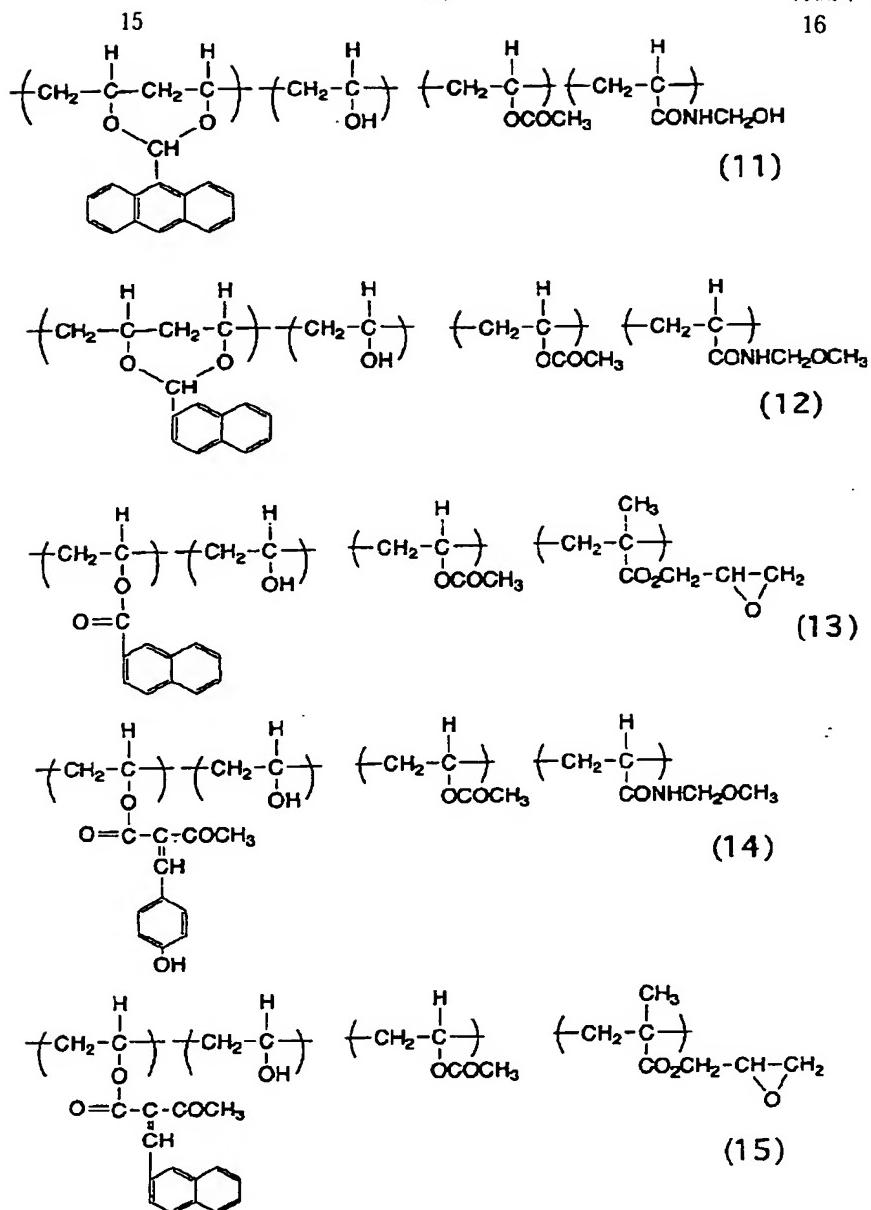
(10)



【0050】

【化10】

(9)



【0051】上記の高分子化合物は、本発明の反射防止膜材料組成物中、通常、固体分100重量部中、50～98重量部、好ましくは70～95重量部の範囲で使用するとよい。

【0052】このような反応防止膜材料組成物は、さらに熱架橋剤、吸光剤、接着助剤、界面活性剤などを添加し、通常は有機溶剤などに溶解して用いるとよい。

【0053】本発明の反射防止膜材料組成物は、反射防止膜上に上塗りするフォトレジストとの界面混合（インターミキシング）を防ぐ意味で、塗布後に硬化できることが望ましく、そのため熱架橋剤を混合するとよい。上記高分子化合物とともに用いる熱架橋剤としては、次の(A)または(B)を挙げることができる。

(A) メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれた少なくとも一つの置換基で置換さ

れたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物もしくはウレア化合物

(B) メチロール基またはアルコキシメチル基またはアシロキシメチル基から選ばれた少なくとも一つの基で置換されたフェノール化合物またはナフトール化合物またはヒドロキシントラセン化合物

【0054】(A)成分に含まれるメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基が置換している数は、メラミン化合物の場合2～6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は2～4であるが、好ましくはメラミン化合物の場合5～6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は3～4である。

【0055】これらのメチロール基含有化合物はいずれもメラミン、グリコールウリル、グアナミンあるいはウ

40 れたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物もしくはウレア化合物

(B) メチロール基またはアルコキシメチル基またはアシロキシメチル基から選ばれた少なくとも一つの基で置換されたフェノール化合物またはナフトール化合物またはヒドロキシントラセン化合物

【0054】(A)成分に含まれるメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基が置換している数は、メラミン化合物の場合2～6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は2～4であるが、好ましくはメラミン化合物の場合5～6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は3～4である。

【0055】これらのメチロール基含有化合物はいずれもメラミン、グリコールウリル、グアナミンあるいはウ

レアを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性触媒の存在下でホルマリンと反応させることにより得られる。

【0056】また、アルコキシメチル基含有化合物はメチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒の存在下で加熱することにより得られる。アシロキシメチル基含有化合物はメチロール基含有化合物を塩基性触媒存在下アシルクロリドと混合攪拌することにより得られる。

【0057】以下、これらの上記置換基を有する化合物の具体例を挙げる。メラミン化合物として、例えばヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物などが挙げられる。グアナミン化合物として、例えばテトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

【0058】グリコールウリル化合物としては、例えばテトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物等が挙げられる。

【0059】ウレア化合物としては、例えばテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～3個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

【0060】本発明の反射防止膜材料用組成物における(A)成分の含有量は全固形分に対して2～50重量%、好ましくは5～30重量%である。

【0061】次に、本発明の反射防止膜材料用組成物において、(B)成分として含有されるメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれた少なくとも一つの基で置換されたフェノール化合物、ナフトール化合物またはヒドロキシアントラセン化合物は、(A)成分の場合と同様、熱架橋により上塗りフォトレジストとのインターミキシングを抑制するとともに、更に反射防止膜組成物の吸光度をさらに高めるものである。

(10)
18

【0062】(B)成分に含まれるメチロール基、アシロキシメチル基またはアルコキシメチル基の数は1分子当たり少なくとも2個必要であり、熱架橋性および保存安定性の観点からフェノール性OH基の2位、4位がすべて置換された化合物が好ましい。また、骨格となるナフトール化合物、ヒドロキシアントラセン化合物は、OH基の2位が未置換のものが好ましい。骨格となるフェノール化合物の3位又は5位は未置換であっても置換基を有していてよい。骨格となるナフトール化合物においてもOH基の2位以外は未置換であっても置換基を有していてよい。

【0063】これらのメチロール基含有化合物はフェノール性OH基の2位または4位が水素原子であるフェノール性OH基含有化合物を原料に用い、これを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性触媒の存在下でホルマリンと反応させることにより得られる。また、アルコキシメチル基含有化合物は上記メチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒の存在下で加熱することにより得られる。アシロキシメチル基含有化合物は、上記メチロール基含有化合物を塩基性触媒存在下アシルクロリドと反応させることにより得られる。

【0064】骨格化合物としてはフェノール性OH基の2位または4位が未置換のフェノール化合物、ナフトール、ヒドロキシアントラセン化合物、例えばフェノール、o-、m-、p-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、ビスフェノール-Aなどのビスフェノール類、4, 4'-ビスヒドロキシビフェニル、TriisP-PA(本州化学工業(株)製品)、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシアントラセン等が使用される。

【0065】(B)成分の具体例としては、例えばトリメチロールフェノール、トリ(メトキシメチル)フェノール、トリメチロールフェノールの1～2個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、トリメチロール-3-クレゾール、トリ(メトキシメチル)-3-クレゾール、トリメチロール-3-クレゾールの1～2個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、2, 6-ジメチロール-4-クレゾール等のジメチロールクレゾール、テトラメチロールビスフェノール-A、テトラメトキシメチルビスフェノール-A、テトラメチロールビスフェノール-Aの1～3個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物、テトラメチロール-4, 4'-ビスヒドロキシビフェニル、テトラメトキシメチル-4, 4'-ビスヒドロキシビフェニル、TriisP-PAのヘキサメチロール体、TriisP-PAのヘキサメチロール体、TriisP-PAのヘキサメチロール体の1～5個のメチロール基がメトキシメチル化した化合

物、ビスヒドロキシメチルナフタレンジオール等がある。ヒドロキシアントラセン化合物としては、例えば1, 6-ジヒドロキシメチル-2, 7-ジヒドロキシアントラセン等が挙げられる。アシロキシメチル基含有化合物としては、例えば上記メチロール基含有化合物のメチロール基を一部又は全部アシロキシメチル化した化合物が挙げられる。

【0066】これらの化合物の中で好ましいのはトリメチロールフェノール、ビスヒドロキシメチル-p-クレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、Tri s P-P A (本州化学工業(株)製品)のヘキサメチロールまたはそれらのメチロール基がアルコキシメチル基、およびメチロール基とアルコキシメチル基の両方で置換されたフェノール化合物である。これらの(B)成分の本発明の組成物中の含有量は固形分に対して2~50重量%、好ましくは5~30重量%である。

【0067】本発明の反射防止膜材料組成物には、必要に応じてさらなる吸光剤、接着助剤、界面活性剤を添加することが可能である。上記組成物に添加する吸光剤としては例えば、「工業用色素の技術と市場」(CMC出版)や、染料便覧(有機合成化学協会編)に記載の市販の吸光剤を挙げることができる。例えば、C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124、C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73、C. I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210、C. I. Disperse Violet 43、C. I. Disperse Blue 96、C. I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163、C. I. Solvent Orange 2及び45、C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27及び49、C. I. Pigment Green 10、C. I. Pigment Brown 2等を好適に用いることができる。吸光剤は通常、反射防止膜材料組成物100重量部に対し、50重量部以下、好ましくは30重量部以下の割合で配合される。

【0068】接着助剤は、主に、基板あるいはレジストと反射防止膜材料組成物の密着性を向上させ、特にエッチング工程においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジ

(11)
20

メチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラサン類、ビニルトリクロロシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾールチオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物を挙げができる。これらの接着助剤は、反射防止膜材料組成物100重量部に対し、通常10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合される。

【0069】本発明の反射防止膜材料組成物には、ストリエーション等の塗布性を更に向上させるために、界面活性剤を配合する事ができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノルフルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フローラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo. 75, No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の内、特にフッ素系界

面活性剤、シリコン系界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0070】これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。上記のような反射防止膜材料組成物は、通常、以下のようない有機溶剤に溶解して使用する。本発明の反射防止膜材料組成物を溶解する溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペタノン、シクロヘキサン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種以上の組み合わせで使用される。更に、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。これらの溶剤の中では安全性の観点から、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルが好ましい。

【0071】本発明の上記の反射防止膜材料組成物は通常、次のようにして用いる。すなわち、プロピオン酸エトキシエチルのような有機溶剤に、約10重量%の濃度で溶解し、これを精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上にスピナー、コーター等の適当な方法によって塗布して反射防止膜を作成する。主鎖中に架橋性繰り返し単位を共重合させ、あるいは熱架橋剤を混合して反射防止膜材料組成物に熱架橋性を付与してある場合は、塗布した基板を加熱して反射防止膜を硬化させる。膜厚としては0.01~3.0μmが好ましい。また塗布後に行う加熱温度は80~250°Cで、加熱時間は1~120分間が好ましい。このようにして得られた反射防止膜上にフォトレジスト層を塗布し、所定のマスクを通して、露光する。ここで露光源としては、365nmの波長の光源としては水銀の

i線、同様に248nmの波長の光源としてはKrFエキシマレーザー、193nmの波長の光源としてはArFエキシマレーザー等が挙げられる。次いで、必要に応じて加熱処理（露光後加熱 PEB：Post Exposure Bake）し、現像液を用いて現像する。次いでリソフ、乾燥してフォトレジストパターンを基板上に得る。

【0072】本発明において、反射防止膜の上に塗布されるフォトレジストとしては、ネガ、ポジ型いずれも使用出来るが、ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなるポジ型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーからなる化学增幅型レジスト、もしくはアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学增幅型レジスト、もしくは光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学增幅型レジストがあり、例えば富士ハントマイクロエレクトロニクス社製FH-i-620BC、ARC H-2等が挙げられる。

【0073】本発明の反射防止膜材料組成物を使用した場合、ポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ビペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリンである。

【0074】

【実施例】以下、本発明の実施例を示して本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例1

具体例（1）で示す高分子化合物を合成した。ポリビニルアルコール（ケン化度9.5%）100gをジオキサン1000mlに添加した後、9-アントラアルデヒド（モル吸光係数 $\epsilon = 9.6 \times 10^4$ 、吸光波長248nm）150gとp-トルエンスルホン酸一水塩5gを添

加した。100℃で40時間反応させた後、蒸留水3リットルを添加し、析出した樹脂を、濾過により集めた。樹脂はメタノールー水にて3回洗浄した。収率は80%だった。UV吸収スペクトル（ジオキサン溶液）から求めたアントラセン連結繰り返し構造単位の含有率は20%であった。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量は40000であった。

【0075】合成例2

具体例（2）で示す高分子化合物を合成した。ポリビニルアルコール（ケン化度95%）100gをジオキサン1000mlに添加した後、2-ナフトアルデヒド（ $\epsilon = 5.6 \times 10^4$ 、248nm）150gとp-トルエンスルホン酸一水塩5gを添加した。100℃で40時間反応させた後、蒸留水3リットルを添加し、析出した樹脂を濾過により集めた。樹脂はメタノールー水にて3回洗浄した。収率は73%だった。UV吸収スペクトル（ジオキサン溶液）から求めたナフタレン連結繰り返し構造単位の含有率は26%であった。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量は40000であった。

【0076】合成例3

具体例（3）で示す高分子化合物を合成した。ポリビニルアルコール（ケン化度95%）100gをジオキサン1000mlに添加した後、塩化-2-ナフトエ酸（ $\epsilon = 5.9 \times 10^4$ 、248nm）190gを加えた。そこへジメチルアミノピリジン123gを添加した。50℃で8時間反応させた後、蒸留水3リットルを添加し、析出した樹脂を濾過により集めた。樹脂はメタノールー水にて3回洗浄した。収率は80%だった。UV吸収スペクトル（ジオキサン溶液）から求めたナフタレン連結繰り返し構造単位の含有率は29%であった。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量は40000であった。

【0077】合成例4

ポリビニルアルコール（ケン化度95%）100gをジオキサン1000mlに添加した後、1-ナフトアルデヒド（ $\epsilon = 1.2 \times 10^4$ 、248nm）150gとp-トルエンスルホン酸一水塩5gを添加した。100℃で40時間反応させた後、蒸留水3リットルを添加し、析出した樹脂を濾過により集めた。樹脂はメタノールー水にて3回洗浄した。収率は73%だった。UV吸収スペクトル（ジオキサン溶液）から求めたナフタレン環連結繰り返し構造単位の含有率は28%であった。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量は40000であった。

【0078】比較合成例1

9-ヒドロキシメチルアントラセン（ $\epsilon = 9.8 \times 10^4$ 、248nm）208g、トリエチルアミン101gとハイドロキノン1gをDMF1リットルに溶解させ

た。そこに塩化アクリロイル90gを反応液液温が30℃を超えないようにして2時間かけて滴下した。蒸留水2リットルを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノールー水にて再結晶した。収率は75%だった。得られたアクリルモノマー7gとメチルアクリレート12gをDMF60gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65（和光純薬（株）製品）50mgを2時間ごとに3回添加し、メチルアントラセン環がエーテル結合したアクリル樹脂を得た。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量は4000であった。

【0079】比較合成例2

ポリビニルアルコール（ケン化度95%）100gをジオキサン1000mlに添加した後、ベンズアルデヒド（ $\epsilon = 0.9 \times 10^4$ 、248nm）150gとp-トルエンスルホン酸一水塩5gを添加した。100℃で40時間反応させた後、蒸留水3リットルを添加し、析出した樹脂を濾過により集めた。樹脂はメタノールー水にて3回洗浄した。収率は73%だった。UV吸収スペクトル（ジオキサン溶液）から求めたベンゼン環連結繰り返し構造単位の含有率は28%であった。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量は40000であった。

【0080】〔実施例及び比較例〕合成例1～3、及び比較合成例1～2で得たポリマー10gそれぞれに架橋剤であるヘキサメトキシメチルメラミン2gを添加し、30本発明の反射防止膜材料組成物を調製した。次いで、これらをプロピオン酸エトキシエチルに溶解して10重量%溶液とした後、孔径0.10μmのテフロン製ミクロフィルターを用いてろ過し、反射防止膜溶液を調製した。これらをスピナーを用い、シリコンウェファー上に塗布した。真空密着式ホットプレート上で170℃3分間加熱して硬化させ、反射防止膜を形成した。同様にして比較合成例の化合物からも反射防止膜を形成した。これら反射防止膜の膜厚は0.17μmである。次いでこの反射防止膜をレジストに使用する溶剤例えばγ-ブチロラクトン、プロピオン酸エトキシエチルに浸漬し、その溶剤に不溶である事を確認した。

【0081】得られた反射防止膜上にKRFエキシマーレーザー用ポジ型フォトレジストとしてARCH-2（フジハントエレクトロニクステクノロジー（株）製品）を塗布した後（膜厚0.85μm）、縮小投影露光装置（ニコン（株）製NSR-2005i9C）を用いて露光した後、露光後加熱として、110℃で60秒処理した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間乾燥した。このようにして得られたシリコンウェファー上のレジスト

パターンを走査型電子顕微鏡で観察して、限界解像力および膜厚依存性を調べた。また248nmの膜吸光度とドライエッチング速度も評価した。

【0082】ここで、248nmの吸光度は石英板上に反射防止膜材料組成物を塗布、加熱乾燥して硬化膜を形成し、それを(株)島津製作所性分光光度計UV-240により測定した。限界解像力はレジスト膜厚0.85μmにおいて、0.50μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を意味する。膜厚依存性は*

表 1

* 膜厚の違いが感度に及ぼす影響を評価するもので、レジスト膜厚0.85μmにおける感度と膜厚0.87μmにおける感度の比により評価した。この値が1.0に近い程、すなわち依存性は低いほど好ましい。ドライエッチング速度は日本真空技術(株)製CSE-1110によりCF₄/O₂条件下で測定した。

【0083】

【表1】

化合物 (合成例No.)	248nm の膜吸光度 (/μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	ドライエッチング速度 (A/分)
合成例1	8.593	0.27	0.97	745
合成例2	7.068	0.27	0.97	633
合成例3	7.068	0.27	0.97	608
合成例4	2.849	0.28	0.96	613
比較合成例1	8.287	0.27	0.97	494
比較合成例2	2.031	0.30	0.95	692

【0084】評価の結果を表1に示した。これにより本発明の反射防止膜材料組成物は膜吸光度が高く、フォトレジストの限界解像力向上、および基板からの反射光低減による定在波起因の感度の膜厚依存性が低減しているのがわかる。またアクリル樹脂型の高分子構造を有する比較例1に比べると、本発明の方が非常にドライエッチング速度に優れることが判る。

【0085】

【発明の効果】本発明の反射防止膜材料組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法により、反射光防止効果が高く、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらず、しかも加熱乾燥時にフォトレジスト層中への拡散物がなく、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有し、画像解像力にも優れ、所定の基板上に微細な画像を精密に描くことができる。